

УДК 541.64:539.199

К МОДЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА  
С ИСКЛЮЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ*Кысекка А.*

Многопараметрическая теория гауссовой полимерной цепи эквивалентна в асимптотической области ( $N \rightarrow \infty$ ,  $N$  – число звеньев полимерной цепи) однопараметрической гауссовой теории. В этих теориях необходимое условие минимума свободной энергии системы выполняется в трициклическом случае полимера без взаимодействия дальнего порядка. Поэтому эти теории не могут корректно обосновать использование модели циклического полимера для расчета среднего квадрата расстояний между концами полимерной цепи при помощи метода самосогласованного поля.

В теории исключенного объема макромолекул, развитой Флори, средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи  $\langle R^2 \rangle$  при  $N \rightarrow \infty$  пропорционален  $\langle R^2 \rangle \sim N^{2v}$ . Показатель степени в этом уравнении, согласно Флори, принимает значение  $v = \frac{3}{2+d}$  для  $1 \leq d \leq 4$  и  $v=0,5$  для  $d > 4$  ( $d$  –

размерность пространства). Наиболее строгий вывод этого результата был приведен в работе [1]. Однако этот вывод основывается на следующих допущениях: линейная полимерная цепочка рассматривается как дуга некоторого цикла. В работе [1] справедливость сделанных допущений обосновывается достоверностью конечных результатов работы [2].

Отправным пунктом работы [2] является замена функции распределения линейной полимерной цепи функцией распределения циклической цепи, сегменты которой распределены по закону Гаусса. В качестве потенциала взаимодействия дальнего порядка мономерных звеньев (потенциал Гаусса) выбран потенциал жесткой цепи, обеспечивающий минимальное значение свободной энергии полимера. Значение  $v$ , рассчитанное в этих предположениях, имеет асимптотическое значение  $2/3$  при  $N \rightarrow \infty$ .

В работе Фиксмана [3] в качестве модели избрана линейная полимерная цепь с дальнодействием. В отличие от работы [2], где дальнодействие учитывается при помощи  $N$  параметров, в модель [3] взаимодействия дальнего порядка вводятся при помощи параметра  $\alpha$ , аналогичного коэффициенту набухания цепи. Значение величины  $v$ , определенное по теории [3], равно  $3/5$ .

В работе [2] проведено сопоставление результатов теоретического анализа де Клуазо с теорией Фиксмана [3].

**Сведение многопараметрической теории де Клуазо к однопараметрической теории Фиксмана.** В работе [3] для решения равновесной задачи исключенного объема полимерных цепей был использован формализм бозонных операторов, ранее примененный для проблем неравновесной динамики полимеров; было использовано нулевое приближение равновесной функции распределения в виде

$$\psi^\alpha = \frac{e^{-\beta \sum_{i=1}^N S_i^\alpha}}{\int e^{-\beta \sum_{i=1}^N S_i^\alpha} d\mathbf{r}}, \quad d\mathbf{r} = d\mathbf{r}_2, \dots d\mathbf{r}_{N+1}, \quad (1)$$

где  $\beta = (kT)^{-1}$  и  $S_i^\alpha = \frac{3kT}{2b^2} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}|^2$  — эффективные гауссовые потенциалы отталкивания  $i$ -го и  $(i+1)$ -го сегментов полимерной цепи.

В распределении (1) эффект исключенного объема учитывается параметром  $b$ , связанным с коэффициентом набухания цепи  $\alpha$  соотношением  $b = b_0 \alpha$ ,

где  $b_0$  — длина полимерного сегмента в невозмущенном состоянии. Параметр  $\alpha$  только в первом приближении эквивалентен набуханию полимерной цепочки, вызванному эффектом исключенного объема. В уравнении (1) рассмотрена цепь, один конец которой закреплен в начале системы координат, т. е.  $\mathbf{r}_1 = 0$ . Согласно теории Фиксмана, все функции координат звеньев полимерной цепи следует выразить при помощи бозонных операторов рождения и уничтожения. В этом случае функция распределения (1) описывает основное состояние системы  $|\Psi\rangle$ .

В теории де Клуазо [2] равновесная функция распределения сегментов записывается в виде

$$\psi^G = \frac{e^{-\beta S^G}}{\int e^{-\beta S^G} d\mathbf{r}}, \quad (2)$$

где гауссов потенциал отталкивания  $i$ -го и  $j$ -го звеньев  $S^G$  выражается в виде

$$S^G = \frac{3kT}{2b_0^2} \sum_{1 \leq i < j \leq N+1} G(i-j) \mathbf{r}_{ij}^2 \quad (3)$$

В уравнении (2) в отличие от уравнения (1) учет эффекта исключенного объема проводили введением начальных параметров  $G(i-j) = G(j-i)$ , которые образуют множество  $N$  вариационных параметров теории де Клуазо [2].

Преобразование к нормальным координатам приводит формулу (3) к диагональному виду. Ортогональное преобразование [3]

$$\mathbf{r}_i = \sum_{k=0}^N Q_{i,k} \mathbf{L}_k, \quad \mathbf{L}_k = \sum_{i=1}^{N+1} Q_{k,i} \mathbf{r}_i, \quad (4)$$

где

$$Q_{i,k} = \sqrt{\frac{2-\delta_{k0}}{N}} \cos \frac{ik\pi}{N} \quad (5)$$

определяет систему нормальных координат  $\mathbf{L}$ . При переходе к нормальным координатам уравнение (3) преобразуется к виду

$$S^G = \frac{3kT}{2b_0^2} \sum_{l=1}^N |\mathbf{L}_l|^2 \sum_{p=1}^{N+1} G(p) \Phi_{p,l}, \quad (6)$$

где

$$\Phi_{p,l} = \sum_{i=1}^{N-p+1} (Q_{i+p,l} - Q_{i,l})^2$$

Аналитическое выражение функции  $\Phi$  имеет следующий вид [4]:

$$\Phi_{p,l} = 4 \sin^2 \frac{pl\pi}{2N} \left\{ 1 - \frac{1}{N} \left[ p-1 + \frac{\sin \left( 1 - \frac{p-1}{N} \right) l\pi \cdot \cos \left( 1 + \frac{2}{N} \right) l\pi}{\sin \frac{l\pi}{N}} \right] \right\} \quad (7)$$

Если теперь в уравнении (6) положить  $p=1$  и  $G(1)=\alpha^{-2}$ , то квадратичная форма  $S^a$  запишется в виде

$$S^a = \frac{6kT}{b^2} \sum_{i=1}^N |\mathbf{L}_i| \sin^2 \frac{l\pi}{2N}$$

Видно, что  $S^a$ , приведенное при помощи уравнений (4) и (5) к нормальным координатам [3], тождественно  $\sum_{l=1}^N S_i^a$  (см. уравнение (1)).

Построим базис бозонных операторов при помощи статистического веса (2). Основному состоянию рассматриваемой системы  $|0\rangle$  будет соответствовать распределение  $\psi^g$ . Покажем, что при таком переходе в асимптотической области ( $N \rightarrow \infty$ ) основные соотношения теории Фиксмана не изменяются.

Согласно Фиксману, определим потенциал следующим образом:

$$V = \beta \left[ S - S^a + kTX \sum_{i < j}^{N+1} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right], \quad (8)$$

где  $S=\alpha^2 S^a$ , а  $X$  – кластерный интеграл Фиксмана и  $\delta(\mathbf{r})$  – трехмерная  $\delta$ -функция Дирака.

Запишем уравнение (8) с помощью трехмерных бозонных операторов рождения и уничтожения в базисе полиномов Эрмита с весом  $\psi^g$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N G_{k,l} (\mathbf{b}_k + \mathbf{b}_k^\dagger) \cdot (\mathbf{b}_l + \mathbf{b}_l^\dagger) \quad (9)$$

Для коэффициентов  $G_{k,l}$  в уравнении (9) имеем

$$G_{k,l} = \frac{\sigma_k \sigma_l}{\gamma_k \gamma_l} \delta_{k,l} - \frac{X}{16\pi^3} \sum_{i < j}^{N+1} (c_{ij})^{-5/2} f_k f_l, \quad (10)$$

где

$$\sigma_l^2 = \frac{6}{b_0^2} \sin^2 \frac{\pi l}{2N} - \gamma_l^2$$

$$\gamma_l^2 = \frac{3}{2b_0^2} \sum_{p=1}^N G(p) \Phi_{p,l}$$

$$c_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{l=1}^N \gamma_l^{-2} (Q_{l,j} - Q_{l,i})^2$$

$$(f_l)_{i,j} = \frac{Q_{l,j} - Q_{l,i}}{\gamma_l \sqrt{2}}$$

Перейдем теперь к доказательству следующей теоремы: множество  $N$  начальных вариационных параметров  $G(p)$ , определенных уравнением (6), при  $N \rightarrow \infty$  можно свести только к одному параметру  $\alpha$ . Это утверждение остается в силе как в случае диагональных, так и недиагональных элементов матрицы  $G_{k,l}$ .

Для доказательства этой теоремы достаточно исследовать асимптотическое значение функции (7) только в случае, когда  $p \ll N, l \ll N, N \rightarrow \infty$ .

Можно показать, что в этих условиях

$$\Phi_{p,l} \sim \frac{p^2 l^2 \pi^2}{N^2} \quad (11)$$

Уравнение (11) вытекает непосредственно из определения суммы бесконечных рядов [5]. При помощи выражения (11) можно получить асимптотическое значение для параметра  $\gamma_l$  при  $N \rightarrow \infty$

$$\gamma_l^2 = \frac{3l^2 \pi^2}{2b_0^2 N^2} \sum_{p=1}^N p^2 G(p) \quad (12)$$

Теперь формально положим в уравнении (12)  $\sum_{p=1}^N p^2 G(p) = \alpha^{-2}$ . Тогда

в уравнении (9) диагональные и недиагональные элементы матрицы в разложении оператора  $V$  по бозе-операторам приводятся к виду, тождественному соответствующим соотношениям работы Фиксмана [3]; потом выражение (12) тождественно асимптотическому значению фактора  $\alpha_l$  для  $l \ll N, N \rightarrow \infty$ .

Таким образом, гауссова многопараметрическая теория де Клуазо [2] сводится в асимптотической области  $N \rightarrow \infty$  к однопараметрической теории Фиксмана [3]. Поэтому основная аппроксимация Фиксмана, что недиагональные элементы матрицы  $G_{k,l}$ , индексы которых отличаются больше чем на единицу, равны нулю для  $N \rightarrow \infty$ , остается в силе и в теории де Клуазо.

**Принцип минимума свободной энергии.** Выше было показано, что многопараметрическое распределение (2) эквивалентно в асимптотической области ( $N \rightarrow \infty$ ) однопараметрическому гауссовому распределению (1). Далее покажем, что такая теория не удовлетворяет необходимому требованию минимума свободной энергии полимерной цепочки. Запишем свободную энергию полимерной цепи в виде [2]

$$\beta F = \langle V \rangle - \ln \int e^{-\beta S^\alpha} dr,$$

где скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение со статистическим весом (1). Из условия минимума свободной энергии  $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$  получим

$$\sum_{i=1}^N \left[ \int S_i^\alpha e^{-\beta S^\alpha} dr \int V e^{-\beta S^\alpha} dr - \int e^{-\beta S^\alpha} dr \int S_i^\alpha V e^{-\beta S^\alpha} dr \right] = 0 \quad (13)$$

Уравнение (13) можно преобразовать к виду

$$\int r_{k,k+1}^2 V e^{-\frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^N r_{i,i+1}^2} dr - b^2 \int V e^{-\frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^N r_{i,i+1}^2} dr = 0, \quad (14)$$

где  $k = 1, 2, \dots, N$ .

Найдем  $\alpha$ , являющиеся решением уравнения (14). Для этого рассмотрим выражение

$$-\frac{\partial}{\partial \lambda_k} \int V e^{-\sum_{i=1}^N \lambda_i r_{i,i+1}^2} d\mathbf{r} = b^2 \int V e^{-\sum_{i=1}^N \lambda_i r_{i,i+1}} d\mathbf{r} \quad (15)$$

Если мы положим в выражении (15)

$$\lambda_1 = \dots = \lambda_N = \lambda = \frac{3}{2b^2},$$

то выражение (15) сводится к левой части уравнения (14). Выражение (15) можно упростить при помощи табличных интегралов

$$\int e^{-\sum_{i=1}^N \lambda_i r_{i,i+1}^2} d\mathbf{r} = \frac{\pi^{3N/2}}{(\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N)^{3/2}}$$

и

$$\int \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) e^{-\sum_{i=1}^N \lambda_i r_{i,i+1}^2} d\mathbf{r} = -\frac{\pi^{3(N-1)/2}}{\left[ \sum_{p=i}^{j-1} \frac{\lambda_1 \dots \lambda_N}{\lambda_p} \right]^{3/2}}$$

После необходимых преобразований уравнение (14) сводится к следующему виду:

$$\alpha^2 - 1 - \frac{1}{\alpha^3} Z h_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (16)$$

где

$$Z = \left( \frac{3}{2\pi b_0^2} \right)^{1/2} X \sqrt{N}$$

и

$$\begin{aligned} h_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left[ \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^{N+1} \frac{1}{(j-i)^{1/2}} - \sum_{i=k+1}^N \sum_{j=i+1}^{N+1} \frac{1}{(j-i)^{1/2}} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \frac{1}{(j-i)^{1/2}} - \sum_{i=1}^k \sum_{j=k+1}^{N+1} \frac{1}{(j-i)^{1/2}} + \sum_{i=1}^k \sum_{j=k+1}^{N+1} \frac{1}{(j-i)^{1/2}} \right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^k \sum_{j=k+1}^{N+1} \frac{1}{(j-i)^{1/2}} \end{aligned} \quad (17)$$

Уравнение (16) по форме тождественно выражению (73) в работе Фиксмана [3]. Легко видеть, что в асимптотической области при  $N \rightarrow \infty$  для конечных  $k$  не существует решений уравнения (16)  $\alpha \neq 1$ , потому что выражение (17) для конечных  $k$  асимптотически равно нулю. Таким образом, многопараметрическая гауссова теория де Клуазо вместе с однопараметрической теорией Фиксмана нарушают в асимптотической области необходимое условие минимума свободной энергии полимера. В теории Фиксмана отправным пунктом является только линейная аппроксимация потенциала  $X \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_{ij})$  в нормальном произведении отдельных членов разложения

функции в представлении бозе-операторов. Поэтому эта теория нарушает вариационное условие. Это легко показать следующим образом.

Свободная энергия полимера дается в представлении бозе-операторов выражением следующего вида:

$$\beta F = \langle V \rangle - \ln \int e^{-\beta s^\alpha} d\mathbf{r} = \langle 0 | \hat{V} | \rho \rangle - \ln \left( \frac{2\pi b^2}{3} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

Пользуясь выражением (9), запишем оператор  $\hat{V}$  в терминах бозе-операторов и в качестве вектора  $|\rho\rangle$  используем линейное приближение выражения (92) в работе Фиксмана [3]

$$\begin{aligned} \rho &\sim e^{-\hat{V}} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2} \sum_{l=1}^N G_l (1+G_l)^{-1} \mathbf{b}_l^+ \cdot \mathbf{b}_l^+} |0\rangle \sim \\ &\sim \left[ 1 - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N G_l (1+G_l)^{-1} \mathbf{b}_l^+ \cdot \mathbf{b}_l^+ \right] |0\rangle \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь  $G_l = G_{l,l}$  означает диагональный элемент матрицы  $G_{l,k}$ , определенной уравнением (10). Простые преобразования дают

$$\beta F = -\frac{3}{2} \sum_{l=1}^N G_l (1+G_l)^{-1} - \ln \left( \frac{2\pi b^2}{3} \right)^{3N/2}$$

Из условия  $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$  получаем

$$\sum_{l=1}^N \left[ \frac{\frac{dG_l}{d\alpha}}{2(1+G_l)^2} - \frac{1}{\alpha} \right] = 0 \quad (19)$$

Для  $G_l$  будем использовать выражение (73), приведенное в работе Фиксмана [3]

$$G_l = \alpha^2 - 1 - \frac{1}{\alpha^3} Z g_l, \quad (20)$$

Фиксман исходил из требования максимального совпадения вектора  $|0\rangle$ , описывающего основное состояние системы (в ортогональных координатах), который определяется выражением (18), и вектора  $|\rho\rangle$ , описывающего состояние системы в гауссовом базисе. В идеальном случае, недостижимом при помощи однопараметрического распределения (1),  $G_l = 0$  для всех  $l = 1, 2, \dots, N$ . Поэтому из выражений (19) и (20) следует

$$\alpha^2 - 1 + \frac{3Z}{2\alpha^3} g_l = 0 \quad (21)$$

Из выражения (21) непосредственно следует, что при сделанных предположениях  $\alpha$ , являющемся решением выражения (20), при  $G_l = 0$  нарушает условие минимума свободной энергии, так как при помощи только одного значения  $\alpha$  невозможно обратить в нуль все  $G_l$  в выражении (20). Фиксман произвольно выбрал условие  $G_l = 0$ , при котором все значения  $G_l (1+G_l)^{-1}$  оказываются конечными. Это тем более дает решения  $\alpha$  выражения (20), нарушающие требования выражения (19). В тривиальном случае  $\alpha = 1$  условие минимума свободной энергии выполняется тождественно, так же как условие (19) в случае  $g_l = 0$ .

Таким образом, однопараметрические гауссовые теории полимерных цепей удовлетворяют принципу минимума свободной энергии только в случае полимеров без дальнего взаимодействия, т. е. в случае  $\alpha = 1$ .

В работе Клуазо [2] критикуется теория ССП Эдвардса. Здесь показано, что сферически симметричное случайное самосогласованное поле Эдвардса  $V(r)$  полностью нарушает симметрию, которая должна существовать между началом и концом полимерной цепи. Клуазо с целью преодоления этого затруднения вводит пробный гауссов многопараметрический потенциал. При этом сохраняется изотропия пространства. С целью упрощения вычислений он заменяет бесконечную полимерную цепь бесконечным циклом. Эта аппроксимация служила тоже отправным пунктом работы [1], подтверждающей значение показателя степени  $v$  в выражении для среднего квадрата расстояния между концами полимерной цепи, полученное Флори.

В данной работе показано, что многопараметрическое гауссово распределение Клуазо тождественно в асимптотической области однопараметрическому распределению Фиксмана [3], более того, в противоположность утверждению Клуазо, обе обсуждаемые теории нарушают вариационный принцип.

Основной недостаток обеих рассматриваемых в данной статье теорий заключается в том, что оба метода используют пробный вариационный потенциал, являющийся слишком простым. Поэтому из анализа этих теорий нельзя однозначно заключить, является ли аппроксимация циклического полимера хорошей или плохой.

Самым слабым местом всех современных теорий эффекта исключенного объема полимерных цепей являются непреодолимые математические трудности, заставляющие использовать аппроксимации полимерных цепей, которые не всегда являются корректными. Поэтому ни одна из этих теорий не может однозначно доказать справедливость модели циклического полимера.

Завод им. Клемента Готтвальда,  
Чехословакия

Поступила в редакцию  
8 XII 1978

#### Литература

1. H. P. Gillis, K. F. Freed, J. Chem. Phys., 63, 852, 1975.
2. J. des Cloizeaux, J. Phys. Paris, 31, 715, 1970.
3. M. Fixman, J. Chem. Phys., 45, 785, 1966.
4. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений, «Наука», 1971.
5. Г. М. Фихтенгольц, Курс дифференциального и интегрального исчисления. т. 2, «Наука», 1969.

#### ON THE MODEL OF A CYCLIC POLYMER WITH EXCLUDED VOLUME

*Kyselka A.*

#### Summary

The multiparametric theory of the Gaussian polymer chain is equivalent at  $N \rightarrow \infty$  ( $N$  is a number of units in the chain) to the monoparametric Gaussian theory. In these theories the necessary condition for the minimum of free energy is satisfied only in the trivial case for the polymer without the distant interaction. Therefore these theories cannot accurately ground the usage of the model of the cyclic polymer for the calculation of the mean-square end-to-end distance by means of the method of the self-consistent field.